

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-142368  
 (43)Date of publication of application : 16.05.2003

(51)Int.CI. H01L 21/027  
 G03F 7/32

(21)Application number : 2001-334182 (71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

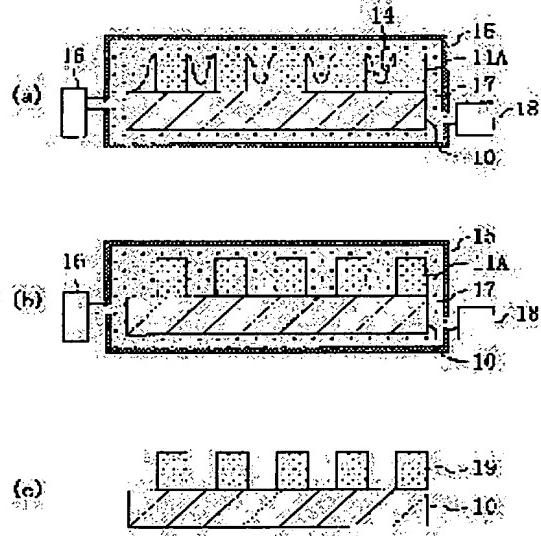
(22)Date of filing : 31.10.2001 (72)Inventor : ENDO MASATAKA  
 MORITA KIYOKI  
 SASAKO MASARU

## (54) METHOD FOR FORMING PATTERN

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To eliminate collapse of a pattern in a resist pattern.

**SOLUTION:** The method for forming the pattern comprises the steps of developing a pattern-exposed resist film 11 with an alkaline developing liquid, obtained by dissolving a tetramethyl ammonium hydroxide (amine compound) in isopropyl alcohol (first alcohol), and then rinsing the film with a rinsing liquid made of isopropyl alcohol (second alcohol). The method further comprises the steps of then holding the patterned resist film 11A in a supercritical fluid 17, thereby replacing the liquid 14 adhered to the patterned film 11A by the fluid 17, and drying the film.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.08.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-142368

(P2003-142368A)

(43)公開日 平成15年5月16日(2003.5.16)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
H 01 L 21/027  
G 03 F 7/32

識別記号  
5 0 1

F I  
G 03 F 7/32  
H 01 L 21/30

5 0 1 2 H 0 9 6  
5 6 9 F 5 F 0 4 6

テマコト(参考)

審査請求 未請求 請求項の数11 O.L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願2001-334182(P2001-334182)

(22)出願日 平成13年10月31日(2001.10.31)

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社  
大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 遠藤 政孝  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 森田 清之  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(74)代理人 100077931  
弁理士 前田 弘 (外7名)

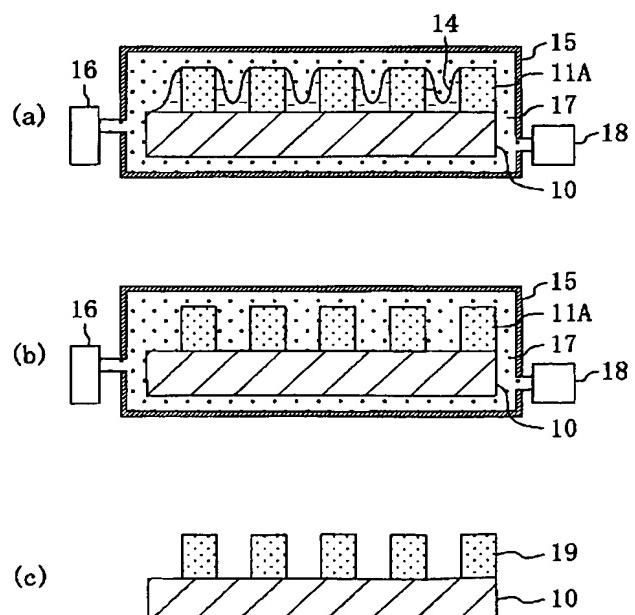
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 パターン形成方法

(57)【要約】

【課題】 レジストパターンにパターン倒れが発生しないようにする。

【解決手段】 パターン露光されたレジスト膜11に対して、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド(アミン化合物)がイソプロピルアルコール(第1のアルコール)に溶解してなるアルカリ性現像液により現像を行なった後、イソプロピルアルコール(第2のアルコール)よりなる rinsing 液により rinsing を行なう。次に、パターン化されたレジスト膜11Aを超臨界流体17中で保持することにより、パターン化されたレジスト膜11Aに付着している rinsing 液14を超臨界流体17と置換して乾燥させる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 レジスト膜に対して露光光を選択的に照射してパターン露光を行なう露光工程と、パターン露光された前記レジスト膜に対して現像、 rinsing 及び乾燥を行なってレジストパターンを形成するパターン形成工程とを備えたパターン形成方法であって、前記パターン形成工程は、アミン化合物及び第1のアルコールを含む現像液を用いて現像を行なう工程と、第2のアルコールを含む rinsing 液を用いて rinsing を行なう工程と、超臨界流体中で乾燥を行なう工程とを有していることを特徴とするパターン形成方法。

【請求項2】 前記超臨界流体中で乾燥を行なう工程は、臨界温度以上且つ臨界圧力以上に保たれることにより超臨界状態にある前記超臨界流体中において、前記レジスト膜に付着している前記第2のアルコールを前記超臨界流体と置換する工程を含むことを特徴とする請求項1に記載のパターン形成方法。

【請求項3】 前記超臨界流体中で乾燥を行なう工程は、臨界温度未満且つ臨界圧力以上に保たれることにより亞臨界状態にある前記超臨界流体中において、前記レジスト膜に付着している前記第2のアルコールを亞臨界状態の前記超臨界流体と置換する工程と、亞臨界状態の前記超臨界流体を加熱して超臨界状態の前記超臨界流体に変化させた後、超臨界状態の前記超臨界流体を減圧して通常状態の流体に戻す工程とを含むことを特徴とする請求項1に記載のパターン形成方法。

【請求項4】 前記第1のアルコール及び前記第2のアルコールは、同種又は異種であって、イソプロピルアルコール、メチルアルコール、エチルアルコール又はこれらの混合物であることを特徴とする請求項1に記載のパターン形成方法。

【請求項5】 レジスト膜に対して露光光を選択的に照射してパターン露光を行なう露光工程と、パターン露光された前記レジスト膜に対して現像及び乾燥を行なってレジストパターンを形成するパターン形成工程とを備えたパターン形成方法であって、前記パターン形成工程は、アミン化合物とアルコールとを含む現像液を用いて現像を行なう工程と、超臨界流体中で乾燥を行なう工程とを有していることを特徴とするパターン形成方法。

【請求項6】 前記超臨界流体中で乾燥を行なう工程は、臨界温度以上且つ臨界圧力以上に保たれることにより超臨界状態にある前記超臨界流体中において前記レジスト膜に付着している前記アルコールを前記超臨界流体

と置換する工程を含むことを特徴とする請求項5に記載のパターン形成方法。

【請求項7】 前記超臨界流体中で乾燥を行なう工程は、臨界温度未満且つ臨界圧力以上に保たれることにより亞臨界状態にある前記超臨界流体中において前記レジスト膜に付着している前記アルコールを前記超臨界流体と置換する工程と、亞臨界状態の前記超臨界流体を加熱して超臨界状態の前記超臨界流体に変化させた後、超臨界状態の前記超臨界流体を減圧して通常状態の流体に戻す工程とを含むことを特徴とする請求項5に記載のパターン形成方法。

【請求項8】 前記アルコールは、イソプロピルアルコール、メチルアルコール、エチルアルコール又はこれらの混合物であることを特徴とする請求項5に記載のパターン形成方法。

【請求項9】 前記アミン化合物は、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイドであることを特徴とする請求項1～8のいずれか1項に記載のパターン形成方法。

【請求項10】 前記超臨界流体は、二酸化炭素の超臨界流体であることを特徴とする請求項1～8のいずれか1項に記載のパターン形成方法。

【請求項11】 前記超臨界流体は、フローしていることを特徴とする請求項1～8のいずれか1項に記載のパターン形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、パターン形成方法に関し、詳しくはレジスト膜に対して露光光を選択的に照射してパターン露光を行なう工程と、パターン露光されたレジスト膜に対して現像及び乾燥を行なってレジストパターンを形成する工程とを備えたパターン形成方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】半導体集積回路装置のプロセスにおいては、半導体集積回路の大集積化に伴って、リソグラフィ技術により形成されるレジストパターンのサイズ（パターン幅）の一層の微細化が図られており、これに伴い、レジストパターンのアスペクト比は著しく増加している。

【0003】以下、従来のパターン形成方法について、図6(a)～(d)を参照しながら説明する。

【0004】まず、以下の組成を有する化学增幅型レジスト材料を準備する。

## 【0005】

ポリ ((2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート)-(γ-ブチロラクトンメタクリレート)) (但し、2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート: γ-ブチロラクトンメタクリレート=50mol%: 50mol%) (ベース樹脂) .....	1. 0 g
トリフェニルスルフォニウムノナフルオロブタンスルfonyl酸 (酸発生剤) .....	0. 03 g
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (溶媒) .....	4. 0 g

【0006】次に、図6(a)に示すように、基板1の上に前記の化学增幅型レジスト材料を塗布して、0.4 μmの厚さを持つレジスト膜2を形成した後、図6(b)に示すように、レジスト膜2に対して所望のパターンを有するフォトマスク3を介して、開口数：N Aが0.60であるArFエキシマレーザ露光装置から出射されたArFエキシマレーザ光4を照射してパターン露光を行なう。

【0007】次に、図6(c)に示すように、基板1をホットプレート(図示は省略している)により105℃の温度下で90秒間加熱することにより、レジスト膜2に対して露光後加熱(PEB)を行なう。このようにすると、レジスト膜2の露光部2aは、酸発生剤から酸が発生するのでアルカリ性現像液に対して可溶性に変化する一方、レジスト膜2の未露光部2bは、酸発生剤から酸が発生しないのでアルカリ性現像液に対して難溶性のままである。

【0008】次に、レジスト膜2に対して、2.38wt%のテトラメチルアンモニウムハイドロオキサイドよりなるアルカリ性現像液により現像を行なうと、図6(d)に示すように、レジスト膜2の未露光部2bからなり、0.11μmのパターン幅を有するレジストパターン5が得られる。

#### 【0009】

【発明が解決しようとする課題】ところが、図6(d)に示すように、現像後の rinsing 工程において、レジストパターン5は rinsing 液が乾燥する際の表面張力によって倒れてしまうという問題がある。パターン倒れが起きたレジストパターン5を用いて配線等を形成すると、配線等の形状が劣化するなどの問題が発生する。

【0010】前記に鑑み、本発明は、レジストパターンにパターン倒れが発生しないようにすることを目的とする。

#### 【0011】

【課題を解決するための手段】前記の目的を達成するため、本発明は、アミン化合物及びアルコールを含む現像液を用いて現像を行なった後、パターン化されたレジスト膜に付着しているアルコールを超臨界流体と置換することによりパターン化されたレジスト膜を乾燥させるものである。尚、本願発明における超臨界流体とは、臨界温度(Tc)以上で且つ臨界圧力(Pc)以上の状態にある超臨界状態の超臨界流体と、臨界温度(Tc)以上で且つ臨界圧力(Pc)未満の状態、又は臨界温度(Tc)未満且つ臨界圧力(Pc)以上の状態にある亜臨界状態の超臨界流体との両方を意味する。

【0012】本発明に係る第1のパターン形成方法は、レジスト膜に対して露光光を選択的に照射してパターン露光を行なう露光工程と、パターン露光されたレジスト膜に対して現像、 rinsing 及び乾燥を行なってレジストパターンを形成するパターン形成工程とを備えたパターン

形成方法を対象とし、パターン形成工程は、アミン化合物及び第1のアルコールを含む現像液を用いて現像を行なう工程と、第2のアルコールを含む rinsing 液を用いて rinsing を行なう工程と、超臨界流体中で乾燥を行なう工程とを有している。

【0013】第1のパターン形成方法によると、超臨界流体中において乾燥を行なうため、乾燥工程において、パターン化されたレジスト膜に表面張力が働くかないでの、パターン化されたレジスト膜にパターン倒れは発生しない。

【0014】ところで、アルコールは、アミン化合物との相溶性に優れている(アミン化合物はアルコールに溶解する)と共に、レジスト膜を溶解させ難いためレジスト膜にダメージを与え難いので、アルコールを現像液に用いてもレジスト膜は悪影響を受けない。

【0015】また、アルコールは超臨界流体との相溶性に優れているため、超臨界流体中において乾燥を行なうと、 rinsing 液に含まれていてレジスト膜に付着した第2のアルコールは超臨界流体とスムーズに置換するので、レジスト膜は速やかに乾燥する。

【0016】第1のパターン形成方法において、超臨界流体中で乾燥を行なう工程は、臨界温度以上且つ臨界圧力以上に保たれることにより超臨界状態にある超臨界流体中においてレジスト膜に付着している第2のアルコールを超臨界流体と置換する工程を含むことを特徴とが好ましい。

【0017】このようにすると、パターン化されたレジスト膜のパターン倒れをより確実に防止することができる。

【0018】第1のパターン形成方法において、超臨界流体中で乾燥を行なう工程は、臨界温度未満且つ臨界圧力以上に保たれることにより亜臨界状態にある超臨界流体中においてレジスト膜に付着している第2のアルコールを亜臨界状態の超臨界流体と置換する工程と、亜臨界状態の超臨界流体を加熱して超臨界状態の超臨界流体に変化させた後、超臨界状態の超臨界流体を減圧して通常状態の流体に戻す工程とを含むことが好ましい。

【0019】このように、レジスト膜に付着している第2のアルコールを亜臨界状態の超臨界流体つまり高密度の超臨界流体と置換するため、レジスト膜に付着している第2のアルコールは超臨界流体と速やかに置換するので、パターン化されたレジスト膜を速やかに乾燥させることができる。

【0020】また、パターン化されたレジスト膜の乾燥に用いられた亜臨界状態の超臨界流体は、加熱により超臨界状態の超臨界流体に変化した後、減圧により通常状態の流体に戻されるため、液体状態の超臨界流体と気体状態の超臨界流体とが混在する状態が存在しないので、パターン化されたレジスト膜に表面張力が働くない。従って、パターン化されたレジスト膜のパターン倒れを確

実際に防止することができる。

【0021】第1のパターン形成方法において、第1のアルコール及び第2のアルコールは、同種又は異種であって、イソプロピルアルコール、メチルアルコール、エチルアルコール又はこれらの混合物であることが好ましい。

【0022】これらのアルコールは、アミン化合物を確実に溶解すると共にレジスト膜にダメージを与えることはない。

【0023】本発明に係る第2のパターン形成方法は、レジスト膜に対して露光光を選択的に照射してパターン露光を行なう露光工程と、パターン露光されたレジスト膜に対して現像及び乾燥を行なってレジストパターンを形成するパターン形成工程とを備えたパターン形成方法を対象とし、パターン形成工程は、アミン化合物とアルコールとを含む現像液を用いて現像を行なう工程と、超臨界流体中で乾燥を行なう工程とを有している。

【0024】第2のパターン形成方法によると、超臨界流体中において乾燥を行なうため、乾燥工程においてパターン化されたレジスト膜に表面張力が働くないので、パターン化されたレジスト膜にパターン倒れは発生しない。

【0025】ところで、アルコールは、アミン化合物に対する相溶性に優れている（アミン化合物はアルコールに溶解する）と共に、レジスト膜を溶解させ難いためレジスト膜にダメージを与え難いので、アルコールを現像液に用いてもレジスト膜は悪影響を受けない。

【0026】また、アルコールは超臨界流体との相溶性に優れているため、超臨界流体中において乾燥を行なうと、現像液に含まれていてレジスト膜に付着したアルコールは超臨界流体とスムーズに置換するので、レジスト膜は速やかに乾燥する。

【0027】第2のパターン形成方法において、超臨界流体中で乾燥を行なう工程は、臨界温度以上且つ臨界圧力以上に保たれることにより超臨界状態にある超臨界流体中においてレジスト膜に付着しているアルコールを超臨界流体と置換する工程を含むことが好ましい。

【0028】このようにすると、パターン化されたレジスト膜のパターン倒れをより確実に防止することができる。

【0029】第2のパターン形成方法において、超臨界流体中で乾燥を行なう工程は、臨界温度未満且つ臨界圧力以上に保たれることにより亜臨界状態にある超臨界流体中においてレジスト膜に付着しているアルコールを超臨界流体と置換する工程と、亜臨界状態の超臨界流体を加熱して超臨界状態の超臨界流体に変化させた後、超臨

界状態の超臨界流体を減圧して通常状態の流体に戻す工程とを含むことが好ましい。

【0030】このように、レジスト膜に付着しているアルコールを、亜臨界状態の超臨界流体つまり高密度の超臨界流体と置換するため、レジスト膜に付着しているアルコールは超臨界流体と速やかに置換するので、パターン化されたレジスト膜を速やかに乾燥させることができる。

【0031】また、パターン化されたレジスト膜の乾燥に用いられた亜臨界状態の超臨界流体は、加熱により超臨界状態の超臨界流体に変化した後、減圧により通常状態の流体に戻されるため、液体状態の超臨界流体と気体状態の超臨界流体とが混在する状態がないので、パターン化されたレジスト膜に表面張力が働くかない。従って、パターン化されたレジスト膜のパターン倒れを確実に防止することができる。

【0032】第2のパターン形成方法において、アルコールは、イソプロピルアルコール、メチルアルコール、エチルアルコール又はこれらの混合物であることが好ましい。

【0033】これらのアルコールは、アミン化合物を確実に溶解すると共にレジスト膜にダメージを与えることはない。

【0034】第1又は第2のパターン形成方法において、アミン化合物は、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイドであることが好ましい。

【0035】第1又は第2のパターン形成方法において、超臨界流体は、二酸化炭素の超臨界流体であることが好ましい。

【0036】このようにすると、超臨界流体を簡易且つ確実に得ることができる。

【0037】第1又は第2のパターン形成方法において、超臨界流体は、フローしていることが好ましい。

【0038】このようにすると、超臨界流体と置換して超臨界流体中に溶解しているアルコールは、フローしている超臨界流体と共に外部に排出されるため、超臨界流体と効率良く置換する。

【0039】

【発明の実施の形態】（第1の実施形態）以下、第1の実施形態に係るパターン形成方法について、図1（a）～（d）及び図2（a）～（c）を参照しながら説明する。

【0040】まず、以下の組成を有する化学增幅型レジスト材料を準備する。

【0041】

ポリ((2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート)-(γ-ブチロラクトンメタクリレート))（但し、2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート：γ-ブチロラクトンメタクリレート=50mol%:50mol%）（ベース樹脂）………1.0g  
トリフェニルスルfonyウノナフルオロブタンスルfony酸（酸発生剤）…

.....0. 03 g  
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(溶媒).....4. 0 g

【0042】次に、図1(a)に示すように、基板10の上に前記の化学増幅型レジスト材料を塗布して、0.4 μmの厚さを持つレジスト膜11を形成した後、図1(b)に示すように、レジスト膜11に対して所望のパターンを有するフォトマスク12を介して、開口数:N Aが0.60であるArFエキシマレーザ露光装置から出射されたArFエキシマレーザ光13を照射してパターン露光を行なう。

【0043】次に、図1(c)に示すように、基板10をホットプレート(図示は省略している)により105℃の温度下で90秒間加熱することにより、レジスト膜11に対して露光後加熱(PEB)を行なう。このようにすると、レジスト膜11の露光部11aは、酸発生剤から酸が発生するのでアルカリ性現像液に対して可溶性に変化する一方、レジスト膜11の未露光部11bは、酸発生剤から酸が発生しないのでアルカリ性現像液に対して難溶性のままである。

【0044】次に、レジスト膜11に対して、2.38 wt%のテトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド(アミン化合物)がイソプロピルアルコール(第1のアルコール)に溶解してなるアルカリ性現像液により60秒間の現像を行なった後、イソプロピルアルコール(第2のアルコール)よりなるリンス液により60秒間のリンスを行なう。このようにすると、図1(d)に示すように、レジスト膜11の未露光部11bからなり、0.11 μmのパターン幅を有するパターン化されたレジスト膜11Aが得られると共に、パターン化されたレジスト膜11Aにはリンス液14が付着している。

【0045】次に、図2(a)に示すように、基板10及びパターン化されたレジスト膜11Aをチャンバー15の内部に移送した後、該チャンバー15の内部に、二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)の超臨界流体(40℃の温度及び80気圧に保たれることにより超臨界状態である。)を貯留しているポンベ16から超臨界流体17を供給すると共に、チャンバー15内の超臨界流体17を排出ポンプ18により外部に排出する。これにより、チャンバー15内の超臨界流体17は、フローし続けると共に40℃の温度及び80気圧に保たれることにより超臨界状態である。尚、二酸化炭素の臨界温度は31.0℃であると共に、二酸化炭素の臨界圧力は72.9気圧である。

【0046】このようにすると、チャンバー15の内部において、パターン化されたレジスト膜11Aに付着したリンス液14を構成するイソプロピルアルコール(第2のアルコール)は、超臨界状態の超臨界流体(二酸化炭素)と置換されるので、図2(b)に示すように、パターン化されたレジスト膜11Aは乾燥される。

【0047】次に、パターン化されたレジスト膜11Aをチャンバー15から外部に取り出すと、図2(c)に

示すように、0.11 μmのパターン幅を有すると共にパターン倒れのない良好なレジストパターン19が得られる。

【0048】第1の実施形態によると、二酸化炭素の超臨界流体中において乾燥を行なうため、乾燥工程において、パターン化されたレジスト膜11Aに表面張力が働くないので、パターン化されたレジスト膜11Aにパターン倒れは発生しない。

【0049】ところで、イソプロピルアルコールは、アミン化合物との相溶性に優れている(アミン化合物はイソプロピルアルコールに溶解する)と共に、レジスト膜11を溶解させ難いためレジスト膜11にダメージを与え難いので、イソプロピルアルコールを現像液に用いてもレジスト膜11は悪影響を受けない。

【0050】また、イソプロピルアルコールは二酸化炭素の超臨界流体との相溶性に優れているため、超臨界流体中において乾燥を行なうと、パターン化されたレジスト膜11Aに付着したリンス液14を構成するイソプロピルアルコール(第2のアルコール)は二酸化炭素の超臨界流体とスムーズに置換するので、パターン化されたレジスト膜11Aは速やかに乾燥する。

【0051】尚、第1の実施形態においては、超臨界状態の二酸化炭素の超臨界流体中において乾燥を行なったが、これに代えて、亜臨界状態の二酸化炭素の超臨界流体中において乾燥を行なってもよい。以下、この方法について図5を参照しながら説明する。

【0052】まず、超臨界温度(T<sub>c</sub>)未満の温度例えば28℃で且つ超臨界圧力(P<sub>c</sub>)以上の圧力例えば80気圧に保たれることにより亜臨界状態である二酸化炭素の超臨界流体中にパターン化されたレジスト膜11Aを40秒間保持して、パターン化されたレジスト膜11Aに付着したリンス液14を構成するイソプロピルアルコール(第2のアルコール)を亜臨界状態である二酸化炭素の超臨界流体と置換する。このようにすると、イソプロピルアルコールは、亜臨界状態であるため高密度である超臨界流体と置換するため、パターン化されたレジスト膜11Aに付着しているイソプロピルアルコールは二酸化炭素の超臨界流体と速やかに置換するので、パターン化されたレジスト膜11Aは速やかに乾燥する。

【0053】次に、亜臨界状態である二酸化炭素の超臨界流体を、超臨界圧力(P<sub>c</sub>)以上の圧力を保ったまま、超臨界温度(T<sub>c</sub>)以上の温度例えば40℃に加熱して、亜臨界状態の超臨界流体を超臨界状態の超臨界流体に変化させた後、超臨界温度(T<sub>c</sub>)以上の温度に保ったまま、圧力を超臨界圧力(P<sub>c</sub>)以上から常圧に戻して、超臨界状態の超臨界流体を亜臨界状態の超臨界流体に変化させ、その後、温度を超臨界温度(T<sub>c</sub>)から常温に戻して、亜臨界状態の超臨界流体を通常の流体に

変える。

【0054】このようにすると、図5に示すように、液体状態の超臨界流体と気体状態の超臨界流体とが混在する状態が存在しないため、パターン化されたレジスト膜11Aに表面張力が働くないので、パターン化されたレジスト膜11Aのパターン倒れを確実に防止することができる。

ポリ((2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート)-(γ-ブチロラクトンメタクリレート)) (但し、2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート:γ-ブチロラクトンメタクリレート=50mol%:50mol%) (ベース樹脂) ..... 1. 0 g  
トリフェニルスルフォニウムノナフルオロブタンスルфон酸(酸発生剤) ...  
..... 0. 03 g

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(溶媒) ..... 4. 0 g

【0058】次に、図3(a)に示すように、基板20の上に前記の化学增幅型レジスト材料を塗布して、0.4μmの厚さを持つレジスト膜21を形成した後、図3(b)に示すように、レジスト膜21に対して所望のパターンを有するフォトマスク22を介して、開口数:N Aが0.60であるArFエキシマレーザ露光装置から出射されたArFエキシマレーザ光23を照射してパターン露光を行なう。

【0059】次に、図3(c)に示すように、基板20をホットプレート(図示は省略している)により105℃の温度下で90秒間加熱することにより、レジスト膜21に対して露光後加熱(PEB)を行なう。このようにすると、レジスト膜21の露光部21aは、酸発生剤から酸が発生するのでアルカリ性現像液に対して可溶性に変化する一方、レジスト膜21の未露光部21bは、酸発生剤から酸が発生しないのでアルカリ性現像液に対して難溶性のままである。

【0060】次に、レジスト膜21に対して、0.50wt%のテトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド(アミン化合物)がイソプロピルアルコールに溶解してなるアルカリ性現像液により120秒間の現像を行なう。このようにすると、図3(d)に示すように、レジスト膜21の未露光部21bからなり、0.11μmのパターン幅を有するパターン化されたレジスト膜21Aが得られると共に、パターン化されたレジスト膜21Aには現像液24が付着している。

【0061】次に、図4(a)に示すように、基板20及びパターン化されたレジスト膜21Aをチャンバー25の内部に移送した後、該チャンバー25の内部において、二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)の超臨界流体(20℃の温度及び80気圧に保たれることにより亜臨界状態である。)27により30分間の乾燥を行なう。

【0062】このようにすると、チャンバー25の内部において、パターン化されたレジスト膜21Aに付着した現像液24を構成するイソプロピルアルコールは、亜臨界状態の超臨界流体(二酸化炭素)27と置換されるので、図4(b)に示すように、パターン化されたレジ

【0055】(第2の実施形態)以下、第2の実施形態に係るパターン形成方法について、図3(a)~(d)及び図4(a)~(c)を参照しながら説明する。

【0056】まず、以下の組成を有する化学増幅型レジスト材料を準備する。

【0057】

スト膜21Aは乾燥される。

【0063】次に、パターン化されたレジスト膜21Aをチャンバー25から外部に取り出すと、図4(c)に示すように、0.11μmのパターン幅を有すると共にパターン倒れのない良好なレジストパターン29が得られる。

【0064】第2の実施形態によると、二酸化炭素の超臨界流体中において乾燥を行なうため、乾燥工程において、パターン化されたレジスト膜21Aに表面張力が働くないので、パターン化されたレジスト膜21Aにパターン倒れは発生しない。

【0065】ところで、超臨界流体は、同じ圧力であれば低温の方が密度は大きくなる。従って、第2の実施形態のように、20℃の温度及び80気圧に保たれることにより亜臨界状態である二酸化炭素の超臨界流体中において乾燥を行なうと、現像液24を構成するイソプロピルアルコールは亜臨界状態の二酸化炭素の超臨界流体27と効率良く置換するため、パターン化されたレジスト膜21Aは速やかに乾燥する。

【0066】尚、第1の実施形態と同様、超臨界温度(Tc)未満の温度で且つ超臨界圧力(Pc)以上の圧力に保たれることにより亜臨界状態である二酸化炭素の超臨界流体を、超臨界圧力(Pc)以上の圧力に保ったまま、超臨界温度(Tc)以上の温度に加熱して、亜臨界状態の超臨界流体を超臨界状態の超臨界流体に変化させた後、超臨界温度(Tc)以上の温度に保ったまま、圧力を超臨界圧力(Pc)以上から常圧に戻して、超臨界状態の超臨界流体を亜臨界状態の超臨界流体に変化させ、その後、温度を超臨界温度(Tc)から常温に戻して、亜臨界状態の超臨界流体を通常の流体に変えることが好ましい。

【0067】このようにすると、図5に示すように、液体状態の超臨界流体と気体状態の超臨界流体とが混在する状態が存在しないため、パターン化されたレジスト膜21Aに表面張力が働くので、パターン化されたレジスト膜21Aのパターン倒れを確実に防止することができる。

【0068】尚、第1及び第2の実施形態においては、超臨界流体として、二酸化炭素を単独で用いたが、これに代えて、二酸化炭素に、エントレーナとして、アルコール、炭化水素、エーテル又はカルボン酸などの有機溶剤を少量添加してもよい。このようにすると、アルコールと超臨界流体との置換が促進される。

【0069】また、第1及び第2の実施形態においては、二酸化炭素の超臨界流体（臨界温度：31.0℃、臨界圧力：72.9気圧）を用いたが、これに代えて、水（H<sub>2</sub>O）の超臨界流体（臨界温度：374.2℃、臨界圧力：218.3気圧）、又はアンモニア（NH<sub>3</sub>）の超臨界流体（臨界温度：132.3℃、臨界圧力：111.3気圧）を用いてもよい。もっとも、二酸化炭素は、臨界温度及び臨界圧力が他の流体に比べて低いので、超臨界状態にすることが容易である。

【0070】また、アミン化合物としては、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイドを用いたが、これに代えて、テトラエチルアンモニウムハイドロオキサイド、テトライソプロピルアンモニウムハイドロオキサイド、テトラn-ブチルアンモニウムハイドロオキサイド、トリメチルアンモニウムハイドロオキサイド、トリエチルアンモニウムハイドロオキサイド、トリイソプロピルアンモニウムハイドロオキサイド、トリn-ブチルアンモニウムハイドロオキサイド又はコリン等を用いることができる。

【0071】また、第1の実施形態における第1のアルコール及び第2のアルコールとしては、同種又は異種であって、イソプロピルアルコール、メチルアルコール、エチルアルコール又はこれらの混合物を用いることができると共に、第2の実施形態におけるアルコールとしては、イソプロピルアルコール、メチルアルコール、エチルアルコール又はこれらの混合物を用いることができる。

【0072】また、第1及び第2の実施形態においては、露光光として、ArFエキシマレーザ光を用いたが、露光光は特に限定されず、紫外光、F<sub>2</sub>レーザ光、KrFエキシマレーザ光、極紫外光（波長：5nm帯、13nm帯等）又は電子線等を適宜用いることができる。

【0073】さらに、第1及び第2の実施形態においては、レジスト材料として、ポジ型の化学增幅型レジスト材料を用いたが、これに代えて、ネガ型の化学增幅型レジスト材料又は非化学增幅型レジスト材料を用いてもよ

い。

【0074】

【発明の効果】本発明に係る第1又は第2のパターン形成方法によると、超臨界流体中において乾燥を行なうため、乾燥工程においてパターン化されたレジスト膜に表面張力が働くないので、パターン化されたレジスト膜にパターン倒れは発生しない。

【図面の簡単な説明】

【図1】(a)～(d)は第1の実施形態に係るパターン形成方法の各工程を示す断面図である。

【図2】(a)～(c)は第1の実施形態に係るパターン形成方法の各工程を示す断面図である。

【図3】(a)～(d)は第2の実施形態に係るパターン形成方法の各工程を示す断面図である。

【図4】(a)～(c)は第2の実施形態に係るパターン形成方法の各工程を示す断面図である。

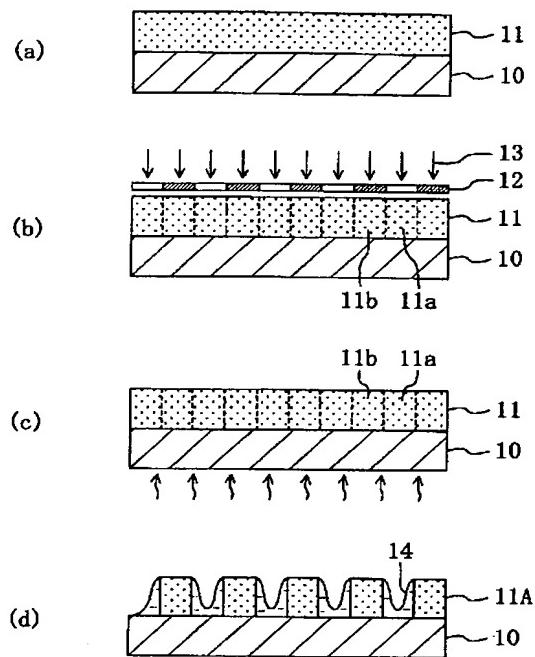
【図5】超臨界流体の状態を説明する図面である。

【図6】(a)～(d)は従来のパターン形成方法の各工程を示す断面図である。

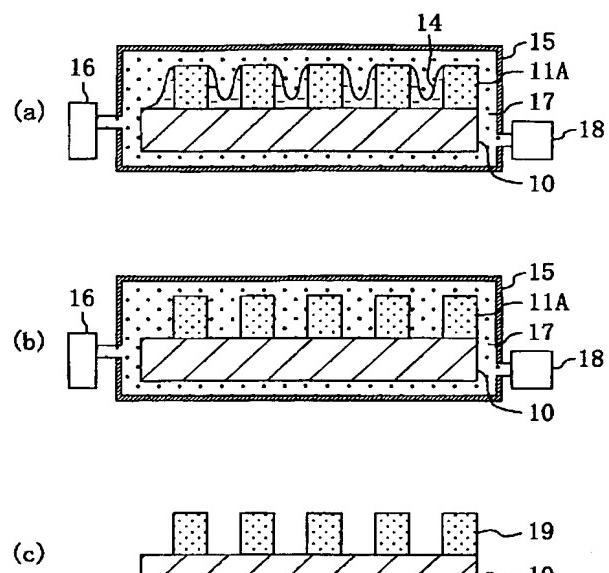
【符号の説明】

- |    |               |
|----|---------------|
| 10 | 10 基板         |
|    | 11 レジスト膜      |
|    | 11a 露光部       |
|    | 11b 未露光部      |
|    | 12 フォトマスク     |
|    | 13 ArFエキシマレーザ |
|    | 14 リンス液       |
|    | 15 チャンバー      |
|    | 16 ポンベ        |
| 20 | 17 超臨界流体      |
|    | 18 排出ポンプ      |
|    | 19 レジストパターン   |
|    | 20 基板         |
|    | 21 レジスト膜      |
|    | 21a 露光部       |
|    | 21b 未露光部      |
|    | 22 フォトマスク     |
|    | 23 ArFエキシマレーザ |
|    | 24 現像液        |
|    | 25 チャンバー      |
| 30 | 27 超臨界流体      |
|    | 29 レジストパターン   |

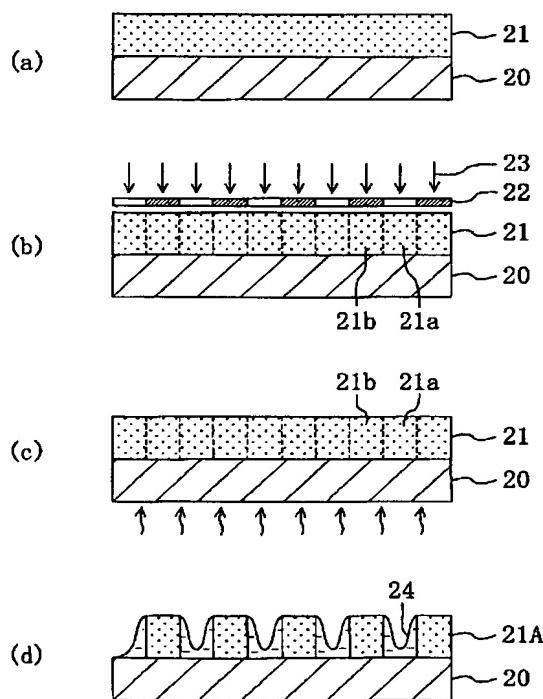
【図1】



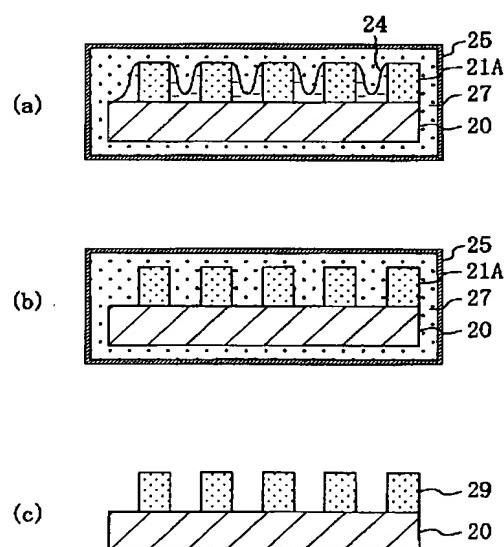
【図2】



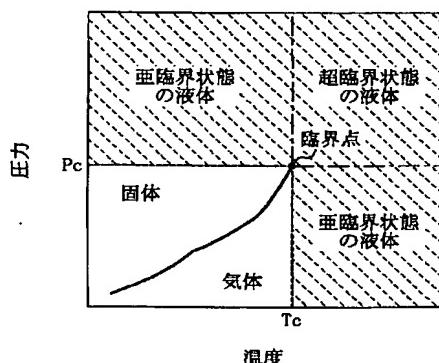
【図3】



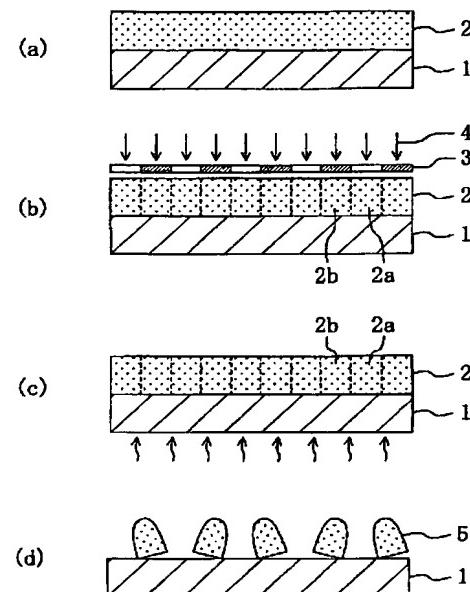
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 笹子 勝

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

F ターム(参考) 2H096 AA25 GA08 GA09 GA18 GA20  
LA30  
5F046 LA12 LA14 LA19